

TRANSLATION

06FEB4(b)

WO 98/50509

Clariant GmbH

17 April 1998

A process for the preparation of storage-stable granulates containing soil-release polymers (SRP) and their use in the manufacture of solid laundry and cleaning products

The invention relates to a process for the preparation of storage-stable granulates containing soil-release polymers (SRP) and to their use in the manufacture of solid laundry and cleaning products.

In addition to ingredients that are essential for the washing process such as surfactants and builders, detergent cleaning compositions contain other components that are together referred to as laundry additives. Such laundry additives include groups of active agents as varied as suds regulators, anti-redeposition agents, bleaches, bleach activators, enzymes and dye-transfer inhibitors. Laundry additives also include substances that impart soil-repellent properties to fibres, lower the affinity of fabric to hydrophobic oily and greasy soils, and support the soil-removing action of the other detergent ingredients. Such substances are often referred to as soil-release agents or soil-repellents because of their ability to provide a soil-repelling finish to treated surfaces, for example polyester fabrics, but also polyester-containing fabric blends.

Because they are chemically similar to polyester fibres, soil-release polymers are effectively absorbed onto fabric from the aqueous wash solution and they form a hydrophilic film on the hydrophobic fabric. This gives rise to a good repellent effect towards organic substances such as grease, soot and oil and simultaneously improves the ability of fabric to be wetted by the aqueous wash solution. In addition, the moisture uptake (water absorption and absorbency) and the antistatic and slip properties of treated fabrics are appreciably improved.

Particularly effective soil-release agents are copolymers containing dicarboxylic acid units, alkylene glycol units and polyalkylene glycol units. The use of copolymers in detergents has been known for a long time.

Soil-release polymers often have the property of being resinous in consistency which makes them difficult to incorporate into free-flowing solid laundry and cleaning products.

As well as these difficulties in incorporating them into solid laundry and cleaning compositions, the effectiveness of the soil-release polymers themselves decreases during long periods of storage because the polymers, being esters in structure, are chemically unstable under the alkaline conditions that prevail in solid laundry and cleaning compositions.

A preferred method for incorporating additives into solid detergent and cleaner powders is spray-drying an aqueous slurry of their ingredients. However, this method is not normally suitable for incorporating soil-release polymers into solid detergent and cleaner powders, because their ester groups mean that these polymers are partially broken down when added to the alkaline aqueous slurry and then spray-dried.

German Offenlegungsschrift DE 33 24 258 proposes spraying a solution or dispersion of soil-release polymer in a nonionic surfactant onto a builder-containing detergent particle. With this process, the compositions have to contain a nonionic surfactant, which limits the range of applications. There is also a risk of the sprayed particles being adhered together by the low melting-point nonionic surfactant on their surface.

US 4,569,772 discloses a process for incorporating soil-release polymers into storage-stable solids, in which a solid alkali metal polyacrylate is added to a melt of the polymer in the temperature range 70-150 °C and the homogeneous mixture is processed into a solid particles whilst being cooled.

In GB 1,332,732 it is proposed to spray-dry an aqueous dispersion of the soil-release polymer and a hydrophilic material, such as for example methyl cellulose, carboxymethyl cellulose or starch.

DE 2,340,915 discloses a process for the preparation of granulates for cleaning product formulations in which a mixture of a soil-release polymer, an alkali metal soap, an inorganic absorbent, for example an aluminosilicate, and an anionic surfactant material, for example sodium lauryl sulphate, is extruded into a granulate and then converted into a spherical form.

According to the teaching of EP 0 728 795, there are mixed an aqueous dispersion or colloidal aqueous solution of at least one soil-release polymer and an aqueous solution of a polycarboxylate, obtainable for example by polymerising ethylenically unsaturated carboxylic acids such as acrylic acid or methacrylic acid, or the soil-release polymer is dispersed in the aqueous solution of the polycarboxylate and the dispersion thereby obtained is processed by spray-drying into a finely particulate polymer mixture.

DE 44 41 189 discloses a process for the manufacture of finely-particulate mixtures that are suitable as a detergent additive, wherein an inorganic solid, for example sodium sulphate, is added above the softening point of the soil-release polymer to the melt of the said polymer and the mixture is homogenised. The resulting melt is then dispersed and rapidly cooled in order to avoid separation.

WO 95/25158 discloses, for the manufacture of free-flowing granular detergent components containing a soil-release polymer based on ethylene terephthalate and polyoxyethylene terephthalate and a finely-divided carrier material, a process in which the surfactant-free polymer melt is applied at elevated temperature to the finely-divided carrier material in a densifying mixer, or to a fluid bed of the carrier material. Zeolites for example are used as the finely-divided carrier material.

Tests conducted by the Applicant showed that granulates for use in detergents and other solid cleaners containing a soil-release polymer and a carrier material in accordance with the art can be further improved in terms of their chemical stability.

The aim of the invention was to provide a process for the preparation of granular detergent components containing soil-release polymers wherein the soil-release polymer is incorporated into the granulate in such a way that it exhibits improved chemical stability under the alkaline conditions that prevail in solid laundry and cleaning compositions.

The invention relates to a process for the preparation of granulates consisting essentially of a soil-release polymer, a finely-divided absorbent high-melting carrier material and a coating material, characterised in that the soil-release polymer is applied to the carrier material in a first process step and the resulting primary granulate consisting of soil-release polymer and carrier material is sprayed with a film-forming coating material in a second process step.

In the process of the invention, there are preferably used soil-release polymers having molecular weights in the range from 600 to 100,000 g/mol and softening temperatures or melting points in the range from 30 °C to 170 °C, preferably in the range from 40 °C to 80 °C and more particularly in the range from 55 °C to 60 °C.

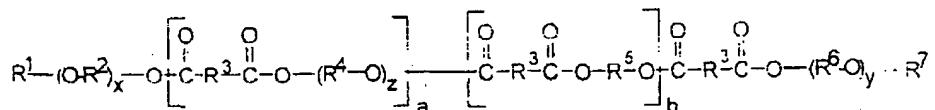
As the soil-release polymers there are used oligo-esters obtained preferably from terephthalic acid, isophthalic acid, sulphophthalic acid and/or the methyl esters thereof, aliphatic dicarboxylic acids (saturated and/or unsaturated), for example adipic acid, and/or their anhydrides, aliphatic substituted dicarboxylic acids, for example nonylsuccinic acid, alkylene glycols (ethylene, 1,2-propylene, 1,2-butylene glycol), polyethylene glycols, alkyl polyethylene glycols, polyethylene glycol benzoic acid esters, polyethylene glycol sulphobenzoic acid esters as well as optionally alkanolamines.

Also suitable are the polyesters known from EP 241 985 which in addition to oxyethylene groups and terephthalic acid units also contain 1,2-propylene, 1,2-butylene and/or 3-methoxy-1,2-propylene groups and glycerol units and are end-capped with C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl groups, the soil-

release polymers used in EP 253 567 having a molecular weight from 900 to 9000 g/mol and obtained from ethylene terephthalate and polyethylene oxide terephthalate, the polyethylene glycol units having molecular weights of from 300 to 3000 g/mol and the mole ratio of ethylene terephthalate to polyethylene oxide terephthalate being 0.6 to 0.95; the polyesters with polypropylene terephthalate and polyoxyethylene terephthalate units at least proportionately end-capped with C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl or acyl residues known from EP 272 033; the sulphonethyl end-capped terephthalate-containing soil-release polyesters mentioned in EP 274 907; the soil-release polymers obtained by sulphonating unsaturated end groups, containing terephthalate, alkylene glycol and poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> glycol units known from EP 357 280; the cationic soil-release polyesters known from EP 398 133 containing amine, ammonium and/or amine oxide groups, and the cationic soil-release polyesters with ethoxylated, quaternised morpholine units known from EP 398 137.

Also useful are polymers of ethylene terephthalate and polyethylene oxide terephthalate in which the polyethylene glycol units have molecular weights of from 750 to 5000 g/mol and the mole ratio of ethylene terephthalate to polyethylene oxide terephthalate is from 50:50 to 90:10 and whose use in detergents is described in German patent specification DE 28 57 292, as well as polymers with a molecular weight of from 15,000 to 50,000 g/mol of ethylene terephthalate and polyethylene oxide terephthalate, wherein the polyethylene glycol units have molecular weights of from 1000 to 10,000 g/mol and the mole ratio of ethylene terephthalate to polyethylene oxide terephthalate is from 2:1 to 6:1 which in accordance with DE 33 24 258 can be used in detergents.

Also useful are the oligo-esters described in Application DE 19 644 034, having the formula



wherein

R<sup>1</sup> and R<sup>7</sup> are linear or branched C<sub>1</sub> to C<sub>18</sub> alkyl,

R<sup>2</sup> and R<sup>6</sup> are ethylene  
R<sup>3</sup> is 1,4-phenylene  
R<sup>4</sup> is ethylene  
R<sup>5</sup> is ethylene, 1,2-propylene or statistical mixtures of any composition of the two  
x and y independently of one another are a number between 1 and 500,  
z is a number between 10 and 140  
a is a number between 1 and 12  
b is a number between 7 and 40,  
where a + b are at least equal to 11.

Preferably, and independently of one another

R<sup>1</sup> and R<sup>7</sup> are linear or branched C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alkyl,  
x and y are a number between 3 and 45,  
z is a number between 18 and 70,  
a is a number between 2 and 5,  
b is a number between 8 and 12,

where a + b are a number between 12 and 18, or between 25 and 35. The oligo-esters described in application DE 19 644 034 are obtained from dimethyl terephthalate, ethylene- and/or propylene glycol, polyethylene glycol, and C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl polyethylene glycol with the use of a catalyst first by interesterification at temperatures between 160 and 220 °C and distillative separation of the methanol at normal pressure followed by distillative separation of the excess glycols at temperatures between 160 and about 240 °C.

The soil-release polymer can be used in the process of the invention in admixture with minor amounts of other substances, for example fabric softeners, silicones, oxidation-inhibitors and/or discoloration inhibitors, in which case the admixtures should not raise the viscosity of the resulting mixture above 5000 mPas. The amount of these substances should preferably be not more than 10% by weight.

As the finely-divided absorbent high-melting carrier material there can be used in the process of the invention materials having melting points above 50 °C and porous surfaces, which are

neither miscible with nor soluble in the said polyesters and which are advantageously components of detergent formulations.

Suitable carrier materials, but without limiting the invention to them, are preferably cellulose and cellulose derivatives, for example carboxymethylcellulose, for example ®Tylose CR 1500 W (manufacturer: Clariant GmbH), methylcellulose, hydroxyethylcellulose, polyacrylates, for example ®Sokolan CP5 (manufacturer: BASF), polyvinylpyrrolidone, zeolites, in particular zeolite A, zeolite P and/or zeolite X, bentonites, alkali metal sulphates, in particular  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , silicas, in particular synthetic x-ray amorphous silicas, as well as alkali metal silicates and alkali aluminosilicates which can be amorphous or crystalline, and alkali metal citrates and mixtures thereof.

Suitable film-forming coating substances are those that melt at 30-100 °C, for example nonionic surfactants (e.g. C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> fatty alcohol polyalkoxylates with from 10 to 100 moles of ethylene oxide); polymers (e.g. polyvinyl alcohols); waxes (e.g. montan waxes, paraffin waxes, ester waxes, polyolefin waxes); silicones; C<sub>8</sub>-C<sub>31</sub> fatty acids (e.g. lauric, myristic, stearic acid); C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> fatty alcohols (e.g. cetyl, stearyl, behenyl alcohol); polyalkylene glycols (e.g. polyethylene glycols having a molecular weight from 1000 to 50,000 g/mol, in particular polyethylene glycol 10,000). In addition, these coating substances can contain still further substances that do not soften or melt in this temperature range, in a dissolved or suspended form, for example polymers (e.g. homo-, co- or graft copolymers of unsaturated carboxylic acids and/or sulphonic acids as well as their alkali metal salts, cellulose ethers, starch, starch ethers, polyvinylpyrrolidone); organic substances (e.g. monobasic or polybasic carboxylic acids, hydroxycarboxylic acids or ether-carboxylic acids with from 3 to 8 C atoms, as well as their salts); dyes; inorganic materials (e.g. silicates, sulphates, phosphates, phosphonates).

In the process of the invention, the soil-release polymer whose softening or melting point can lie in the range 30-170 °C, preferably in the range 40-80 °C and more preferably in the range 55-60 °C, is applied preferably in the form of a melt. The viscosity of the melt should lie in the range from 10 to 5000 mPas and more particularly in the range from 50 to 2000 mPas. The melt is applied to the finely-divided absorbent high-melting carrier material which is

immiscible with or insoluble in the said polymer, preferably in a densifying mixer, where the mixing temperature that is obtained can lie up to 30 deg C above the softening temperature of the soil-release polymer. Preferably, a mixing temperature of from 30 °C to 70 °C, more preferably from 32 °C to 36 °C is used. The melt can also be applied to the carrier material in the densifying mixer with external cooling, so that the mixing temperature that is obtained can be held in the range between 20 °C and 30 °C. Finally, a coating material that is solid at room temperature and melts in the range from 30 °C to 100 °C is sprayed as a melt onto the primary granulate obtained in the first process step. The viscosity of the molten coating material should lie in the range from 10 to 5000 mPas and in particular in the range from 50 to 2000 mPas.

In another embodiment of the process of the invention, the soil-release polymer melt can be applied to a fluidized bed of the finely-divided absorbent high-melting carrier material at a temperature that is no higher than the softening temperature of the soil-release polymer. Finally, the coating material is sprayed onto the primary granulate obtained in the first process step.

In a preferred embodiment of the process of the invention, in the first process step an initial charge is made of the carrier material in a high-speed mixer of the Eirich R 02 type, using mixing drum speeds of 86 min<sup>-1</sup>. The soil-release polyester is heated to a temperature of 30-170 °C, preferably 40-80 °C, and more preferably 55-60 °C so that it is in the form of a melt. The melt is fed into the mixer at a feed rate of about 75-85 g/min and the mixer fitments homogeneously mix the melt with the carrier material such that mixing temperatures of 30 °C-70 °C and preferably 32 °C-36 °C are obtained. The melt can also be fed into the mixer with external cooling, so that the mixing temperature that is obtained can be held in a range between 20 °C to 30 °C. The primary granulate obtained by this method is then charged into a fluid bed apparatus in a second process step and it is fluidized with the aid of a gas stream. Above the fluidised bed, the coating material in a molten or dissolved form, preferably in a molten form, is sprayed through a heated two-fluid nozzle.

In another preferred embodiment of the process of the invention, the carrier material is charged in the first process step into a fluid bed apparatus and fluidized with a gas stream. A melt of the soil-release polymer is sprayed through a two-fluid nozzle. The primary granulate obtained in this manner is then sprayed with a coating material in the second process step.

In a likewise preferred embodiment of the process of the invention, the primary granulate is produced in a fluid-bed apparatus by spraying the fluidized carrier material with a solution of the soil-release polymer instead of a melt (preferably an aqueous solution containing the soil-release polymer in an amount of greater than or equal to 30% by weight). The primary granulate thereby obtained is then sprayed, in accordance with the process of the invention, with a coating material in the second process step.

The two-stage process of the invention results in free-flowing, non-tacky granulates with a large content of soil-release polymer, in which the polymer exhibits improved chemical stability under alkaline conditions of the kind that prevail in solid detergent and cleaner compositions. This preserves the washing activity of these substances, which are extremely valuable for the washing process, for a longer period of time.

Furthermore, the use of the granulates prepared by the process of the invention in powdered solid detergents and cleaners is advantageous in terms of mechanical storage stability, because undesirable hardening during prolonged storage does not occur and the desired free-flow characteristics are retained.

Relative to the total weight of the primary granulate, 15-75% by weight, preferably 20-60% by weight of the soil-release polymer is applied to the carrier material.

The amount of coating material subsequently sprayed thereon is from 5 to 30% by weight, preferably from 10 to 15% by weight, on the total weight of the granulate obtained after it has been sprayed with the coating material.

Granulates obtained by the process of the invention can be advantageously combined with all common detergent ingredients.

Common detergent ingredients are anionic, nonionic, cationic and/or amphoteric or zwitterionic surfactants. Typical examples of anionic surfactants are alkylbenzenesulphonates, alkane sulphonates, olefin sulphonates, alkylether sulphonates, glycerol ether sulphonates, alpha-methyl ester sulphonates, sulpho fatty acids, alkyl sulphates, fatty alcohol ether sulphates, glycerol ether sulphates, hydroxy mixed ether sulphates, monoglyceride (ether) sulphates, fatty acid amide (ether) sulphates, sulphosuccinates, sulphosuccinamates, sulphotriglycerides, amide soaps, ether carboxylic acids, isethionates, sarcosinates, taurides, alkyl oligoglucoside sulphates, acyl lactylates and alkyl (ether) phosphates.. Typical examples of nonionic surfactants are alkyl and/or alkenyloligoglycosides, fatty alcohol polyglycol ethers, alkylphenol polyglycol ethers, fatty acid polyglycol esters, fatty acid amide polyglycol ethers, fatty amine polyglycol ethers, alkoxylated triglycerides, fatty acid glucamides, polyol fatty acid esters, sugar esters, sorbitan esters and polysorbates. Typical examples of amphoteric or zwitterionic surfactants are alkyl betaines, alkylamido betaines, aminopropionates, aminoglycinates, imidazolinium betaines and sulphobetaines.

The granulates of the invention can be combined with other known detergent components such as for example builders, salts, bleaches, bleach activators, optical brighteners, anti-redeposition agents, solubilisers, suds-suppressors and enzymes.

Usual builders are sodium aluminium silicates (zeolites), sheet silicates, for example ®SKS 6 which is one of the range of sheet silicates available from Clariant GmbH, phosphates, phosphonates, ethylenediaminetetraacetic acid, nitrilotriacetate, citric acid and/or polycarboxylates. As salts or fillers there can be used for example sodium sulphate, sodium carbonate or sodium silicate (waterglass). As typical individual examples of other detergent ingredients there can be mentioned sodium perborate, sodium percarbonate, starch, sucrose, polydextrose, TAED, stilbene compounds, methylcellulose, silicones, enzymes, for example cellulases, amylases, lipases and protease.

The free-flowing granulates containing soil-release polymers in accordance with the invention are characterised by the greater chemical stability of the soil-release polymers contained in them and they result in a better mechanical stability of the free-flowing solid detergent and cleaning composition during long periods of storage. They are suitable for use in heavy-duty detergents and detergents for delicate fabrics.

In the simplest case, they are mixed with the other powder components, preferably as a "post addition".

The following examples illustrate the invention in greater detail, but without limiting it.

#### Examples

##### Example 1

An oligo-ester was heated to about 70 °C and applied, in a high-speed Eirich R 02 mixer, to a copolymer of acrylic acid and maleic anhydride (®Sokalan CP 5, BASF) which had been initially charged into the mixer at room temperature, whereupon the mixing temperature reached 32-36 °C. The amount of soil-release polymer in the granular mixture was 21% by weight.

In a subsequent process step, the primary granulate was charged into a laboratory fluidized bed (STREA-1 ex Aeromatic) and fluidized with a gas stream. A heated two-fluid nozzle above the fluidized bed was used to spray the coating material. The coating material was polyethylene glycol 10 000, which was in the form of a melt at a temperature of 80-84 °C. With a spraying rate of about 7 g/min, a temperature of about 27-30 °C was obtained in the fluid bed. The weight ratio of coating material to primary granulate was 1:10.

##### Example 2

As described in Example 1, the soil-release polymer was applied in the same manner to the carrier material Na carboxymethylcellulose ®Tylose CP 1500 W, manufactured by Celanese,

and coated with 10% by weight, on the total granulate, of polyethylene glycol 10,000. The resulting granulate contained about 30% of soil-release polymer, about 60% ®Tylose CP 1500 W, and about 10% polyethylene glycol 10,000.

#### Example 3

1000 g of ®Wessalith P (zeolite A, manufacturer: Degussa AG) were charged into a Lödige high-speed mixer at a mixing drum speed of 120 min<sup>-1</sup> and using external cooling (temperature of cooling jacket 18-20 °C). The soil-release polymer was heated to 50 °C and 785 g of the polymer were applied as a melt to the carrier material that had been charged into the mixer, whereupon a mixing temperature of 22-24 °C was reached. The amount of soil-release polymer in the primary granulate was 44% by weight. Similarly to the procedure of Example 1, 500 g of primary granulate were sprayed with 50 g of polyethylene glycol 10,000 as the coating material at a spraying rate of 6 g/min, a temperature of 24 °C being obtained in the fluid bed.

#### Example 4

1000 g of zeolite P were charged into a Lödige high-speed mixer at a mixing drum speed of 160 min<sup>-1</sup> and using external cooling (temperature of cooling jacket 18-20 °C). The soil-release polymer was heated to 51 °C and 827 g of the polymer were applied as a melt to the carrier material that had been charged into the mixer, whereupon a mixing temperature of 25 °C was reached. The amount of soil-release polymer in the primary granulate was 45.3% by weight. Similarly to the procedure of Example 1, 400 g of primary granulate were sprayed with 40 g of polyethylene glycol 10,000 as the coating material at a spraying rate of 3-4 g/min. The temperature obtained in the fluid bed was 27-30 °C.

The soil-release polymer used in all of the examples was prepared in the following manner:

Into a 1-litre 4-neck flask with a precision stirrer, 20-cm Vigreux column with Claisen bridge, internal thermometer and gas admission tube, there were charged 194.2 g of dimethyl terephthalate, 39.8 g of ethylene glycol, 90.6 g of 1,2-propylene glycol, 0.37 g of anhydrous sodium acetate and 0.19 g of titanium tetrakisopropylate. Inert conditions were obtained with

nitrogen and the mixture was heated to 165-167 °C within 30 minutes. Within a further 2.5 hours, the temperature was raised to 215-220 °C. Interesterification and hence distillation of methanol began at an internal temperature of about 165 °C. After about 5 hours, > 98% of the expected amount of methanol had been distilled off. The charge was cooled to about 80 °C and 72.0 g of methylpolyethylene glycol 750, 91.2 g of methylpolyethylene glycol 1820 and 387.5 g of polyethylene glycol 1500 were added. The flask was again rendered inert and heated to 200-220 °C, the pressure was lowered to 5 mbar in the course of about 1 hour, and condensation was carried out at 220-240 °C for a further 2-5 hours, with a mixture of ethylene glycol and 1,2-propylene glycol being distilled off. At the end of the condensation, nitrogen ventilation and cooling were carried out. The product solidified into a solid mass on cooling to room temperature. Yield: 730 g.

#### Claims

1. A process for the preparation of granulates consisting substantially of a soil-release polymer, a finely-divided absorbent high-melting carrier material and a coating material, characterised in that the soil-release polymer is applied to the carrier material in a first process step and the primary granulate of soil-release polymer and carrier material thereby obtained is sprayed with a film-forming coating material in a second process step.
2. A process according to claim 1, characterised in that calculated on the total weight of the primary granulate, from 15 to 75% by weight and in particular from 20 to 60% by weight of the soil-release polymer is applied to the carrier material.
3. A process according to claims 1 and 2, characterised in that calculated on the total weight of the granulate obtained after spraying with the coating material, from 5 to 30% by weight and preferably from 10 to 15% by weight of the coating material is sprayed onto the primary granulate.
4. A process according to claim 1 or 2, characterised in that the soil-release polymer is applied as a melt to the carrier material.

5. A process according to claim 1, 2 or 3, characterised in that a soil-release polymer with a softening or melting point in the range 30 °C to 170 °C, preferably in the range 40 °C to 80 °C and more particularly in the range 55 °C to 60 °C is used.
6. A process according to one of claims 1 to 5, characterised in that a coating material is heated to a temperature at which its viscosity is from 10 mPas to 5000 mPas and in particular from 50 mPas to 2000 mPas.
7. A process according to one of claims 1 to 6, characterised in that the coating material is dissolved in a solvent, preferably water, the primary granulate is sprayed therewith and then dried.
8. A process according to one of claims 1 to 7, characterised in that the soil-release polymer is applied as a melt to the carrier material in a densifying mixer, the mixing temperature lying up to 30 deg C above the softening temperature of the soil-release polymer.
9. A process according to claim 8, characterised in that mixing temperature is in the range from 30 °C to 70 °C.
10. A process according to one of claims 1 to 8, characterised in that the soil-release polymer is applied as a melt to the carrier material in a densifying mixer using external cooling.
11. A process according to one of claims 1 to 7, characterised in that the soil-release polymer is applied as a melt to a fluidized bed of the carrier material at a temperature not higher than the softening temperature of the soil-release polymer.
12. A process according to one of claims 1 to 11, characterised in that a soil-release polymer with a molecular weight in the range from 600 to 100,000 g/mol is used.
13. A process according to one of claims 1 to 12, characterised in that there is used a soil-release polymer obtainable from terephthalic acid, isophthalic acid, sulphophthalic acid

and/or the methyl esters thereof, saturated aliphatic dicarboxylic acids in particular adipic acid, anhydrides of saturated aliphatic dicarboxylic acids, unsaturated aliphatic dicarboxylic acids, anhydrides of unsaturated aliphatic dicarboxylic acids, aliphatic substituted dicarboxylic acids, in particular nonylsuccinic acid, alkylene glycols, in particular C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alkylene glycols, polyethylene glycols, alkylpolyethylene glycols, in particular C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl polyethylene glycols, polyethylene glycol benzoic acid esters, polyethylene glycol sulphobenzoic acid esters and alkanolamines.

14. A process according to one of claims 1 to 13, characterised in that a soil-release ethylene terephthalate-polyoxyethylene terephthalate polymer is used.

15. A process according to one of claims 1 to 14, characterised in that cellulose and cellulose derivatives, polyacrylates, sodium sulphate, polyvinylpyrrolidone, zeolites, in particular zeolite A, zeolite P and/or zeolite X, bentonites, alkali metal sulphates, silicas, in particular synthetic x-ray amorphous silicas as well as alkali metal silicates and alkali metal aluminosilicates which can be amorphous or crystalline, and alkali metal citrates and their mixtures are used as carrier materials.

16. A process according to one of claims 1 to 15, characterised in that sodium carboxymethyl cellulose is used as the carrier material.

17. A process according to one of claims 1 to 16, characterised in that a copolymer of acrylic acid and maleic anhydride is used as the carrier material.

18. A process according to one of claims 1 to 17, characterised in that nonionic surfactants; polymers; waxes; silicones; C<sub>8</sub>-C<sub>31</sub> fatty acids and C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> fatty alcohols are used as coating materials.

19. A process according to one of claims 1 to 18, characterised in that polyalkylene glycols are used as coating materials.

20. A process according to one of claims 1 to 19, characterised in that polyethylene glycol 10,000 is used as the coating material.
21. Granulates consisting substantially of a soil-release polymer, a finely-divided absorbent carrier material and a coating material, obtained by the process of claim 1.
22. A powder laundering and cleaning product containing granulates consisting substantially of a soil-release polymer, a finely-divided absorbent high-melting carrier material and a film-forming coating material.

---

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup> : C11D 3/00, 3/37, 17/00, 17/06, 11/00</p>		A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/50509 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. November 1998 (12.11.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02256 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. April 1998 (17.04.98)</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, JP, KR, MX, PL, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p>	
<p>(30) Prioritätsdaten: 197 18 664.5 2. Mai 1997 (02.05.97) DE</p>		<p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</p>			
<p>(72) Erfinder: SCHULER, Wilfried; Fahnenstrasse 24, D-65551 Limburg (DE). LANG, Frank-Peter; Im Höhlchen 1, D-65795 Hattersheim (DE).</p>			
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GRANULATES WITH A LONG SHELF LIFE CONTAINING SOIL RELEASE POLYMERS AND THE USE THEREOF FOR THE PRODUCTION OF SOLID DETERGENTS AND CLEANING AGENTS</p>			
<p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LAGERSTABILEN SCHMUTZABLÖSEVERMÖGENDE POLYMERE (SOIL RELEASE POLYMERE, SRP) ENTHALTENDEN GRANULATEN UND IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG FESTER WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL</p>			
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for the production of granulates, consisting chiefly of a soil release polymer, a fine-particle, absorbing, high-melt substrate and a coating material. In a first step of the inventive method, the soil release polymer is deposited on the substrate. In a second step, the primary granulate thus obtained is sprayed with a coating material to form a film. The invention also relates to the granulates thus obtained, to the use of said granulates in solid detergents and cleaning agents and to solid detergents and cleaning agents which contain granulates produced according to the inventive method.</p>			
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten bestehend im wesentlichen aus einem schmutzablösevermögenden Polymer, einem feinteiligen, saugfähigen, hochschmelzenden Trägermaterial und einem Coatingmaterial, in dem man in einem ersten Verfahrensschritt das schmutzablösevermögende Polymer auf das Trägermaterial aufbringt und das so erhaltene Primärgranulat in einem zweiten Verfahrensschritt mit einem filmbildenden Coatingmaterial besprüht, die so erhaltenen Granulat, die Verwendung dieser Granulat in festen Wasch- und Reinigungsmitteln und feste Wasch- und Reinigungsmittel, die die nach dem erfindungsgemäßen hergestellten Granulat enthalten.</p>			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Leitland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	MW	Malawi	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PL	Polen		
CN	China	KZ	Kasachstan	PT	Portugal		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SE	Schweden		
EE	Estland			SG	Singapur		

5

Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen, schmutzablösevermögende Polymere (Soil Release Polymere, SRP) enthaltenden Granulaten und ihre Verwendung zur Herstellung fester Wasch- und Reinigungsmittel

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen schmutzablösevermögende Polymere (Soil Release Polymere, SRP) enthaltenden Granulaten und ihre Verwendung zur Herstellung fester Wasch- und Reinigungsmittel.

15

Wasch- und oberflächenaktive Reinigungsmittel enthalten neben den für den Waschprozeß essentiellen Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien weitere Bestandteile, die allgemein unter dem Begriff Waschhilfsmittel zusammengefaßt werden. Zu solchen Waschhilfsmitteln zählen so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme und Farübertragungsinhibitoren. Ebenfalls gehören zu Waschhilfsmitteln Substanzen, die der Wäschefaser schmutzabweisende Eigenschaften verleihen, die Affinität des Gewebes gegenüber hydrophoben Öl- und Fettschmutz reduzieren und das Schmutzablösevermögen der übrigen

20

Waschmittelbestandteile unterstützen. Derartige Substanzen werden oft als "Soil Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel Polyestergewebe, aber auch polyesterhaltiges Mischgewebe, schmutzablösend auszurüsten, als "Soil-Repellent" bezeichnet.

25

30

Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern werden schmutzablösevermögende Polymere gut aus der wässrigen Waschflotte auf das Gewebe adsorbiert und bilden auf dem hydrophoben Gewebe einen hydrophilen Film aus. Dies bewirkt hohe Abstoßungseffekte gegenüber organischen Bestandteilen wie Fett, Ruß und Öl sowie gleichzeitig eine bessere Benetzbarkeit des Gewebes mit der wässrigen Waschflotte. Darüber hinaus wird die

35

Feuchtigkeitsaufnahme (Wasserabsorption und Saugfähigkeit) und werden die Antistatik- und die Gleiteigenschaften in den behandelten Geweben deutlich verbessert.

5 Besonders wirksame schmutzablösende Substanzen sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Der Einsatz von Copolyestern in Waschmitteln ist seit langer Zeit bekannt.

10 Schmutzablösevermögende Polymere haben häufig die Eigenschaft, eine harzige Konsistenz zu besitzen, die die Einarbeitung in feste, schütt- und rieselfähige Wasch- und Reinigungsmittel erschwert.

15 Neben diesen Schwierigkeiten bei der Einarbeitung in feste Wasch- und Reinigungsmittel vermindert sich bei längerer Lagerdauer die Wirksamkeit der schmutzablösevermögenden Polymere selbst, da diese Polymere aufgrund ihres esterartigen Aufbaus unter den alkalisch wirkenden Bedingungen, wie sie in festen Wasch- und Reinigungsmitteln vorherrschen, chemisch nicht stabil sind.

20 Ein bevorzugtes Verfahren, Hilfsstoffe in pulvrige, feste Wasch- und Reinigungsmittel einzuarbeiten, besteht in der Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschämmung ihrer Bestandteile. Dieses Verfahren ist aber für die Einarbeitung der schmutzablösevermögenden Polymere in pulvrige, feste Wasch- und Reinigungsmittel in der Regel nicht geeignet, da diese Polymere bei dem Eintrag in die alkalische, wäßrige Aufschämmung und der anschließenden Sprühtrocknung 25 aufgrund der Esterfunktionen teilweise abgebaut werden.

30 In der deutschen Offenlegungsschrift DE 33 24 258 wird vorgeschlagen, eine Lösung beziehungsweise eine Dispersion von schmutzablösevermögendem Polymer in nichtionischem Tensid auf ein builderhaltiges Waschmittelteilchen aufzusprühen. Bei diesem Verfahren gelangt man zu Mitteln, welche ein nichtionisches Tensid enthalten müssen, was die Anwendungsbreite einschränkt.

Überdies besteht die Gefahr des Zusammenklebens der besprühten Teilchen durch das an ihrer Oberfläche befindliche, einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisende nichtionische Tensid.

5 US-4 569 772 offenbart ein Verfahren, schmutzablösevermögende Polymere in lagerstabile Feststoffe einzuarbeiten, bei dem eine Schmelze aus diesem Polymer im Temperaturbereich von 70°C bis 150°C mit einem festem Alkalipolyacrylat versetzt wird und die homogene Mischung unter Kühlung zu festen Teilchen verarbeitet wird.

10 In GB-1 332 732 wird vorgeschlagen, eine wäßrige Dispersion aus dem schmutzablösevermögenden Polymer und einem hydrophilen Material, wie zum Beispiel Methylcellulose, Carboxymethylcellulose oder Stärke sprühzutrocknen.

15 DE-2 340 915 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten für Reinigungsmittelformulierungen, bei dem eine Mischung aus dem schmutzablösevermögenden Polymer, einer Alkalimetallseife, einem anorganischen Absorptionsmittel, beispielsweise einem Alumosilikat, und einem anionischen grenzflächenaktiven Mittel, beispielsweise Natriumlaurylsulfat, zu einem Granulat 20 extrudiert und anschließend in Kugelform überführt wird.

Nach der Lehre von EP-0 728 795 wird eine wäßrige Dispersion oder kolloidale wäßrige Lösung mindestens eines schmutzablösevermögenden Polymers und eine wäßrige Lösung eines Polycarboxylates, das beispielsweise durch Polymerisation 25 ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylsäure oder Methacrylsäure erhältlich ist, vermischt oder das schmutzablösevermögende Polymer in der wäßrigen Lösung des Polycarboxylates dispergiert und die so erhältliche Dispersion durch Sprühzutrocknung zu einer feinteiligen Polymermischung verarbeitet.

30 DE-44 41 189 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen als Waschmittelzusatz geeigneten Mischungen, bei dem oberhalb der

Erweichungstemperatur des schmutzablösevermögenden Polymers zu der Schmelze dieses Polymers ein anorganischer Feststoff, beispielsweise Natriumsulfat, hinzugefügt und die Mischung homogenisiert wird. Anschließend wird die so erhaltene Schmelze zerteilt und, um eine Entmischung zu vermeiden, rasch abgekühlt.

Die Offenlegungsschrift WO 95/25158 offenbart zur Herstellung von schütt- und rieselfähigen granularen Waschmittelbestandteilen, die ein schmutzablösevermögendes Polymer auf Basis von Ethylenephthalat- und 10 Polyoxyethylenterephthalat und ein feinteiliges Trägermaterial enthalten, ein Verfahren, bei dem bei erhöhter Temperatur die tensidfreie Polymerschmelze auf das feinteilige Trägermaterial in einem verdichtenden Mischer oder auf eine Wirbelschicht des Trägermaterials aufgebracht wird. Als feinteiliges Trägermaterial werden beispielsweise Zeolithe verwendet.

15 Eigene Versuche zeigten, daß die nach dem Stand der Technik ein schmutzablösevermögendes Polymer und ein Trägermaterial enthaltende Granulate für die Verwendung in Waschmitteln und sonstigen festen Reinigungsmitteln bezüglich der chemischen Stabilität noch verbessert werden können.

20 Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von granularen schmutzablösevermögenden Polymere enthaltenden Waschmittelbestandteilen bereitzustellen, nach dem das schmutzablösevermögende Polymer in der Weise in das Granulat eingearbeitet wird, daß dieses Polymer unter 25 den alkalisch wirkenden Bedingungen, wie sie in festen Wasch- und Reinigungsmitteln vorherrschen, eine verbesserte chemische Stabilität aufweist.

30 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten bestehend im wesentlichen aus einem schmutzablösevermögenden Polymer, einem feinteiligen, saugfähigen, hochschmelzenden Trägermaterial und einem Coatingmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem ersten

Verfahrensschritt das schmutzablösevermögende Polymer auf das Trägermaterial aufbringt und das so erhaltene Primärgranulat, bestehend aus dem schmutzablösevermögenden Polymer und dem Trägermaterial, in einem zweiten Verfahrensschritt mit einem filmbildenden Coatingmaterial besprührt.

5

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise schmutzablösevermögende Polymere mit Molmassen im Bereich von 600 bis 100 000 g/mol und mit Erweichungstemperaturen oder Schmelzpunkte im Bereich von 30°C bis 170°C, bevorzugt im Bereich von 40°C bis 80°C, besonders bevorzugt im Bereich von 55°C bis 60°C eingesetzt.

10

Als schmutzablösevermögende Polymere kommen Oligoester erhältlich aus vorzugsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und/oder deren Methylestern, aliphatischen Dicarbonsäuren (gesättigten und/oder ungesättigten), 15 beispielsweise Adipinsäure, und/oder deren Anhydriden, aliphatischen substituierten Dicarbonsäuren, beispielsweise Nonylbernsteinsäure, Alkylenglykolen (Ethylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylenenglykol), Polyethylenglykolen, Alkylpolyethylenglykolen, Polyethylenglykolbenzoësäureester, Polyethylenglykolsulfobenzoësäureester sowie gegebenenfalls Alkanolaminen zum Einsatz.

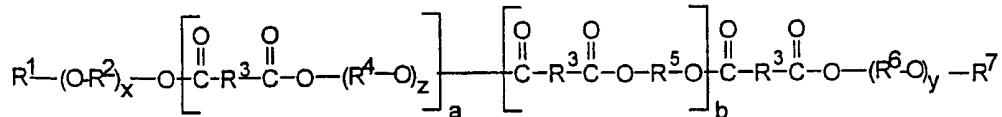
20

Geeignet sind auch die aus EP 241 985 bekannten Polyester, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind, die in EP 253 567 eingesetzten schmutzablösevermögenden Polymere mit einer Molmasse von 900 25 bis 9000 g/mol aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 g/mol aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt, die aus EP 272 033 bekannten, zumindest anteilig durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder 30 Acylreste endgruppenverschlossenen Polyester mit Polypropylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat Einheiten, die in EP 274 907 genannten sulfoethyl-

endgruppenverschlossenen terephthalathaltigen schmutzablösevermögenden Polyester, die durch Sulfonierung ungesättigter Endgruppen hergestellten schmutzablösevermögenden Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Glykol-Einheiten der EP 357 280, die aus EP 398 133 bekannten kationischen 5 schmutzablösevermögenden Polyester mit Amin-, Ammonium- und/oder Aminoxid-Gruppen und die kationischen schmutzablösevermögenden Polyester mit ethoxilierten, quaternierten Morphin-Einheiten der EP 398 137.

Gleichfalls geeignet sind Polymere aus Ethylenterephthalat und 10 Polyethylenoxidterephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 g/mol aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt und deren Einsatz in Waschmitteln in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben ist, sowie 15 Polymere mit Molgewicht von 15 000 bis 50 000 g/mol aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 1000 bis 10 000 g/mol aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat 2:1 bis 6:1 beträgt, die gemäß DE 33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden können.

20 Ebenfalls geeignet sind die in der Anmeldung DE 19 644 034 beschriebenen Oligoester der Formel



25

worin

R<sup>1</sup> und R<sup>7</sup> lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl,R<sup>2</sup> und R<sup>6</sup> Ethylen,R<sup>3</sup> 1,4-Phenyl,30 R<sup>4</sup> Ethylen,

R<sup>5</sup> Ethylen, 1,2-Propylen oder statistische Gemische von beliebiger Zusammensetzung von beiden,

x und y unabhängig voneinander eine Zahl zwischen 1 und 500,

z eine Zahl zwischen 10 und 140,

5 a eine Zahl zwischen 1 und 12,

b eine Zahl zwischen 7 und 40,

bedeuten, wobei a+b mindestens gleich 11 ist.

Bevorzugt bedeuten unabhängig voneinander

10 R<sup>1</sup> und R<sup>7</sup> lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl,

x und y eine Zahl zwischen 3 und 45,

z eine Zahl zwischen 18 und 70,

a eine Zahl zwischen 2 und 5,

b eine Zahl zwischen 8 und 12,

15 a+b eine Zahl zwischen 12 und 18 oder zwischen 25 und 35. Die in der Anmeldung DE 19 644 034 beschriebenen Oligoester werden aus Dimethylterephthalat, Ethylen- und/oder Propylenglykol, Polyethylenglykol und C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylpolyethylenglykol unter Zusatz eines Katalysators zunächst durch Umesterung bei Temperaturen von 160 bis ca. 220°C und destillativer Abtrennung des Methanols

20 bei Normaldruck und anschließender destillativer Abtrennung der überschüssigen Glykole bei Temperaturen von 160 bis ca. 240°C erhalten.

Das schmutzablösende Polymer kann in Abmischung mit geringen Mengen weiterer Substanzen, zum Beispiel Gewebeweichmachern, Silikonen, Oxidationsinhibitoren und/oder Verfärbungsinhibitoren, im erfindungsgemäßen Verfahren aufgebracht werden, wobei die Beimischungen die Viskosität der dann vorliegenden Mischung nicht über 5000 mPas erhöhen dürfen. Der Anteil dieser Substanzen sollte vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% betragen.

30 Als feinteiliges, saugfähiges, hochschmelzendes Trägermaterial kommen im erfindungsgemäßen Verfahren Materialien mit Schmelzpunkten größer als 50°C und

porösen Oberflächen, die sich mit diesen Polyesteren weder mischen noch in diesen lösen und vorteilhafterweise Bestandteile von Waschmittelformulierungen sind, zum Einsatz.

Geeignete Trägermaterialien sind, ohne die Erfindung auf diese einzuschränken, 5 bevorzugt Cellulose und Cellulosederivate beispielsweise Carboxymethylcellulose, beispielsweise ®Tylose CR 1500 W (Hersteller Clariant GmbH), Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Polyacrylate, beispielsweise ®Sokalan CP5 (Hersteller BASF), Polyvinylpyrrolidon, Zeolithe, insbesondere Zeolith A, Zeolith P und/oder Zeolith X, Bentonite, Alkalisulfate, insbesondere  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Kieselsäuren, 10 insbesondere synthetische, röntgenamorphe Kieselsäuren, sowie Alkalisilikate und Alkalialumosilikate, die amorph oder kristallin vorliegen können, und Alkalicitrate und deren Mischungen.

Geeignete filmbildende Coatingsubstanzen sind solche, die bei 30° bis 100°C 15 schmelzen, beispielsweise nichtionische Tenside (z.B.  $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -Fettalkoholpolyalkoxylate mit 10 bis 100 Molen Ethylenoxid); Polymere (z.B. Polyvinylalkohole); Wachse (z.B. Montanwachse, Paraffinwachse, Esterwachse, Polyolefinwachse); Silikone;  $\text{C}_8\text{-C}_{31}$ -Fettsäuren (z.B. Laurin-, Myristin-, Stearinsäure);  $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -Fettalkohole (z.B. Cetyl-, Stearyl-, Behenylalkohol); Polyalkylenglykole (z.B. 20 Polyethylenglykole mit einer Molmasse von 1000 bis 50000 g/mol, insbesondere Polyethylenglykol 10 000). Zusätzlich können diese Coatingsubstanzen noch weitere in diesem Temperaturbereich nicht erweichende oder schmelzende Substanzen in gelöster oder suspendierter Form enthalten, z.B. Polymere (z.B. Homo-, Co- oder Propfencopolymerisate ungesättigter Carbonsäuren und/oder 25 Sulfonsäuren sowie deren Alkalisalze, Celluloseether, Stärke, Stärkeether, Polyvinylpyrrolidon); Organische Substanzen (z.B. ein- oder mehrwertige Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren oder Ethercarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie deren Salze); Farbstoffe; Anorganische Substanzen (z.B. Silikate, Sulfate, Phosphate, Phosphonate).

30

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das schmutzablösevermögende

Polymer, dessen Erweichungs- oder Schmelzpunkt im Bereich von 30°C bis 170°C, bevorzugt im Bereich von 40°C bis 80°C, besonders bevorzugt im Bereich von 55°C bis 60°C liegen kann, vorzugsweise in Form einer Schmelze aufgebracht. Die Viskosität dieser Schmelze soll im Bereich von 10 bis 5000 mPas, insbesondere im 5 Bereich von 50 bis 2000 mPas liegen. Diese Schmelze wird auf das feinteilige, saugfähige, hochschmelzende Trägermaterial, das sich mit diesem Polymer nicht mischt oder sich in diesem nicht löst, vorzugsweise in einem verdichtenden Mischer aufgebracht, wobei die sich einstellende Mischungstemperatur sich bis zu 30°C über die Erweichungstemperatur des schmutzablösevermögenden Polymers erstrecken 10 kann. Vorzugsweise wird dabei eine Mischungstemperatur von 30°C bis 70°C, besonders bevorzugt von 32°C bis 36°C eingestellt. Des weiteren kann die Schmelze auf das Trägermaterial in dem verdichtenden Mischer unter Außenkühlung aufgebracht werden, so daß die sich einstellende Mischungstemperatur in einem Bereich von 20°C bis 30°C gehalten werden kann. 15 Anschließend wird ein Coatingmaterial, das bei Raumtemperatur fest ist und im Bereich von 30°C bis 100°C schmilzt, auf das in dem ersten Verfahrensschritt erhaltene Primärgranulat als Schmelze aufgesprührt. Dabei soll die Viskosität des geschmolzenen Coatingmaterials in einem Bereich von 10 bis 5000 mPas, insbesondere in einem Bereich von 50 bis 2000 mPas liegen.

20 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Schmelze aus dem schmutzablösevermögenden Polymer auf die Wirbelschicht des feinteiligen, saugfähigen, hochschmelzenden Trägermaterials bei einer Temperatur aufgebracht werden, die höchstens so hoch wie die Erweichungstemperatur des 25 schmutzablösevermögenden Polymers ist. Anschließend wird das Coatingmaterial auf das in dem ersten Verfahrensschritt erhaltene Primärgranulat aufgesprührt.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in dem ersten Verfahrensschritt das Trägermaterial in einem Intensivmischer, Typ Eirich R 02 bei Mischstromdrehzahlen von 86 min<sup>-1</sup> vorgelegt. Der schmutzablösevermögende Polyester wird auf eine Temperatur von 30 - 170 °C,

bevorzugt 40-80°C, besonders bevorzugt 55-60°C erwärmt, so daß er als Schmelze vorliegt. Die Schmelze wird mit einer Dosiergeschwindigkeit von ca. 75-85 g/min in den Mischer eingetragen und durch die Werkzeuge homogen mit dem

Trägermaterial gemischt, so daß sich Mischungstemperaturen von 30°C bis 70°C,

5 bevorzugt von 32°C bis 36°C einstellen. Ebenfalls kann der Eintrag der Schmelze in den Mischer unter Außenkühlung erfolgen, so daß die sich einstellende

Mischungstemperatur in einem Bereich von 20°C bis 30°C gehalten werden kann.

Das nach diesen Arbeitsweisen erhaltene Primärgranulat wird dann in einem zweiten Verfahrensschritt in einem Wirbelschichtapparat vorgelegt und mit Hilfe

10 eines Gasstromes verwirbelt. Oberhalb der Wirbelschicht wird über eine beheizte Zweistoffdüse die Coatingsubstanz als Schmelze oder in gelöster Form, bevorzugt als Schmelze, aufgesprührt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens

15 wird in dem ersten Verfahrensschritt das Trägermaterial in einem Wirbelschichtapparat vorgelegt und mit Hilfe eines Gasstroms verwirbelt. Über eine Zweistoffdüse wird eine Schmelze des schmutzablösevermögenden Polymers eingesprührt. Das auf diese Weise erhaltene Primärgranulat wird gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren dann in dem zweiten Verfahrensschritt mit einem

20 Coatingmaterial besprührt.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen

Verfahrens wird zur Herstellung des Primärgranulates in einem Wirbelschichtapparat anstelle einer Schmelze eine Lösung des schmutzablösevermögenden Polymers

25 (vorzugsweise als wässrige Lösung, mit einem Gehalt an schmutzablösevermögendem Polymer von vorzugsweise größer gleich 30 Gew.-%) auf das verwirbelte Trägermaterial gesprührt. Das so erhaltene Primärgranulat wird gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren dann in dem zweiten Verfahrensschritt mit einem Coatingmaterial besprührt.

30

Durch das erfindungsgemäße zweistufige Verfahren gelingt es, riesel- und

schüttfähige, nicht klebende Granulate mit hohem Gehalt an schmutzablösevermögendem Polymer herzustellen, in denen dieses Polymer eine verbesserte chemische Stabilität unter alkalisch wirkenden Bedingungen aufweist, wie sie in festen Wasch- und Reinigungsmitteln vorherrschen. Dadurch wird die 5 Waschaktivität dieser für den Waschprozeß sehr wertvollen Substanzen über einen längeren Zeitraum bewahrt.

Darüber hinaus erweist sich die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Granulate in pulvigen, festen Wasch- und 10 Reinigungsmitteln bezüglich der mechanischen Lagerstabilität als vorteilhaft, da die ungewünschte Verfestigung während einer längeren Lagerdauer unterbleibt und die gewünschte Schütt- und Rieselfähigkeit erhalten bleibt.

Bezogen auf das Gesamtgewicht des Primärgranulats bringt man 15 Gew.-% bis 75 15 Gew.-%, bevorzugt 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% des schmutzablösevermögenden Polymers auf das Trägermaterial auf.

Die Menge des anschließend aufgesprühten Coatingmaterials beträgt 5 bis 30 20 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, des nach dem Aufsprühen des Coatingmaterials erhaltenen Granulats.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Granulate lassen sich vorteilhaft mit allen gängigen Waschmittelbestandteilen kombinieren.

25 Gängige Waschmittelbestandteile sind anionische, nichtionische, kationische und/oder amphoterer bzw. zwitterionische Tenside. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, alpha-Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, 30 Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid-(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate, Sulfotriglyceride,

Amidseifen, Ethercarbonsäuren, Isethionate, Sarcosinate, Tauride, Alkyloligoglucosidsulfate, Acyllactylate und Alkyl(ether)phosphate. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, Fettalkoholpolyglykolether, Alkylphenolpolyglykolether, 5 Fettsäurepolyglykolester, Fettsäureamidpolyglykolether, Fettaminpolyglykolether, alkoxilierte Triglyceride, Fettsäureglucamide, Polyölfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbate. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und 10 Sulfobetaine.

Die erfindungsgemäßen Granulate lassen sich mit weiteren bekannten Waschmittelbestandteilen wie beispielsweise Buildern, Salzen, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, optischen Aufhellern, Vergrauungsinhibitoren, Lösungsvermittlern, 15 Entschäumern und Enzymen kombinieren.

Übliche Builder sind Natriumaluminumsilikate (Zeolithe), Schichtsilikate, beispielsweise ®SKS 6, das zu den von Clariant GmbH angebotenen Schichtsilikaten zählt, Phosphate, Phosphonate, Ethyldiamintetraessigsäure, 20 Nitrilotriacetat, Citronensäure und/oder Polycarboxylate. Als Salze bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat (Wasserglas) in Betracht. Als typische Einzelbeispiele für weitere Waschmittelbestandteile sind Natriumperborat, Natriumpercarbonat, Stärke, Saccharose, Polydextrose, TAED, Stilbenverbindungen, Methylcellulose, Silicone, 25 Enzyme, beispielsweise Cellulasen, Amylasen, Lipasen und Proteasen zu nennen.

Die erfindungsgemäßen schmutzablösevermögende Polymere enthaltenden rieselfähigen Granulate zeichnen sich durch eine erhöhte chemische Stabilität der in ihnen enthaltenden schmutzablösevermögenden Polymere aus und führen zu einer 30 erhöhten mechanischen Stabilität des rieselfähigen, festen Wasch- und Reinigungsmittels während einer längeren Lagerdauer. Sie sind geeignet zum

Einsatz in Vollwaschmitteln und Feinwaschmitteln.

Im einfachsten Fall werden sie den übrigen als Pulver vorliegenden Komponenten beigemischt, vorzugsweise im Wege der "post addition" zugemischt.

5 Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

#### Beispiele

##### 10 Beispiel 1

Ein Oligoester wurde auf ca. 70°C erwärmt und in einem Intensivmischer, Typ Eirich R 02 auf ein bei Raumtemperatur vorgelegtes Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid (@Sokalan CP 5, Hersteller BASF) aufgebracht, wobei sich eine Mischungstemperatur von 32-36°C ergab. Der Anteil an schmutzablösevermögendem Polymer in der granularen Mischung betrug 21 Gew.-%.

In einem anschließenden Verfahrensschritt wurde das Primärgranulat in einer Laborwirbelschicht (Typ STREA-1 von Fa. Aeromatic) vorgelegt und mit Hilfe eines Gasstroms verwirbelt. Oberhalb der Wirbelschicht befand sich eine beheizte Zweistoffdüse, mit der die Coatingsubstanz aufgesprührt wurde. Als Coatingsubstanz wurde Polyethylenglykol 10 000 eingesetzt, das als Schmelze mit einer Temperatur von 80 - 84 °C vorlag. Bei einer Aufsprührate von ca. 7 g/ min ergab sich im Wirbelbett eine Temperatur von ca. 27 - 30°C. Das Gewichtsverhältnis Coatingsubstanz zu Primärgranulat betrug 1 : 10.

##### 25

##### Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde das schmutzablösevermögende Polymer auf das Trägermaterial Na-Carboxymethylcellulose @Tylose CP 1500 W, Hersteller Celanese, in gleicher Weise aufgebracht und bezogen auf das Gesamtgranulat mit 10 Gew.-% Polyethylenglykol 10 000 gecoatet. Das erhaltene Granulat enthält ca. 30 % schmutzablösevermögendes Polymer, ca. 60 % @Tylose CP 1500 W und ca.

10 % Polyethylenglykol 10 000.

**Beispiel 3**

In einem Intensivmischer, Typ Lödige, wurden 1000 g ®Wessalith P (Zeolith A,

5 Hersteller Degussa AG) bei Mischtrommeldrehzahlen von 120 min<sup>-1</sup> und bei Außenkühlung (Temperatur des Kühlmantels 18-20°C) vorgelegt.

Das schmutzablösevermögende Polymer wurde auf 50°C erwärmt und 785 g des Polymers wurden als Schmelze auf das vorgelegte Trägermaterial aufgebracht, wobei sich eine Mischungstemperatur von 22-24°C einstellte. Der Anteil an dem 10 schmutzablösevermögenden Polymer in dem Primärgranulat betrug 44 Gew.-%.

Analog der Arbeitsweise aus Beispiel 1 wurden 500 g Primärgranulat mit 50 g Polyethylenglykol 10 000 als Coatingsubstanz bei einer Aufsprührate von 6 g/min besprüht, wobei sich im Wirbelbett eine Temperatur von 24°C einstellte.

**15 Beispiel 4**

1000 g Zeolith P wurden in einem Intensivmischer, Typ Lödige, bei Mischtrommeldrehzahlen von 160 min<sup>-1</sup> und bei Außenkühlung vorgelegt (Temperatur des Kühlmantels 18-20°C). Das schmutzablösevermögende Polymer wurde auf 51°C erwärmt, und 827 g des Polymers wurden als Schmelze auf das 20 vorgelegte Trägermaterial aufgebracht, wobei sich eine Mischungstemperatur von 25°C einstellte. Der Anteil an dem schmutzablösevermögenden Polymer in dem Primärgranulat betrug 45,3 Gew.-%.

Analog der Arbeitsweise aus Beispiel 1 wurden 400 g Primärgranulat mit 40 g Polyethylenglykol 10 000 als Coatingsubstanz bei einer Aufsprührate von 3-4 g/min 25 besprüht. Die sich dabei im Wirbelbett einstellende Temperatur betrug 27-30°C.

Das in allen Beispielen benutzte schmutzablösevermögende Polymer wurde wie folgt hergestellt:

30

In einem 1-l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, 20 cm Vigreux-Kolonne mit Claisen-

Brücke, Innenthermometer und Gaseinleitungsrohr werden 194,2 g Dimethylterephthalat, 39,8 g Ethylenglykol, 90,6 g 1,2-Propylenglykol, 0,37 g wasserfreies Natriumacetat und 0,19 g Titanetetraisopropylat vorgelegt. Dann wird mit Stickstoff inertisiert und innerhalb einer halben Stunde auf 165 - 167°C erhitzt.

5 Innerhalb von weiteren 2,5 Stunden wird die Temperatur auf 215 - 220°C erhöht. Bei ca. 165°C Innentemperatur beginnt die Umesterung und somit die Destillation von Methanol. Nach ca. 5 Stunden sind > 98 % der zu erwartenden Methanolmenge abdestilliert. Der Ansatz wird auf ca. 80°C abgekühlt, dann werden 72,0 g Methylpolyethylenglykol 750, 91,2 g Methylpolyethylenglykol 1820 und 387,5 g

10 Polyethylenglykol 1500 zugegeben. Der Kolben wird wiederum inertisiert und auf 200 - 220°C aufgeheizt, dann wird im Verlaufe von ca. 1 Stunde der Druck auf 5 mbar abgesenkt und bei 220 - 240°C weitere 2 - 5 Stunden kondensiert, wobei ein Gemisch aus Ethylenglykol und 1,2-Propylenglykol abdestilliert. Nach Beendigung der Kondensation wird mit Stickstoff belüftet und abgekühlt. Das Produkt erstarrt

15 beim Abkühlen auf Raumtemperatur zu einer festen Masse. Ausbeute 730 g.

## 5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Granulaten bestehend im wesentlichen aus einem schmutzablösevermögenden Polymer, einem feinteiligen, saugfähigen, hochschmelzenden Trägermaterial und einem Coatingmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem ersten Verfahrensschritt das schmutzablösevermögende Polymer auf das Trägermaterial aufbringt und das so erhaltene Primärgranulat, bestehend aus dem schmutzablösevermögenden Polymer und dem Trägermaterial, in einem zweiten Verfahrensschritt mit einem filmbildenden Coatingmaterial besprüht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bezogen auf das Gesamtgewicht des Primärgranulates, 15 Gew.-% bis 75 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 60 Gew-% des schmutzablösevermögenden Polymer auf das Trägermaterial aufbringt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man, bezogen auf das Gesamtgewicht des nach dem Aufsprühen der Coatingsubstanz erhaltenen Granulats 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 15 Gew.-% Coatingsubstanz auf das Primärgranulat aufsprüht.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das schmutzablösevermögende Polymer als Schmelze auf das Trägermaterial aufbringt.
5. Verfahren nach Anspruch 1,2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein schmutzablösevermögendes Polymer mit einem Erweichungs- oder Schmelzpunkt im Bereich von 30°C bis 170°C, bevorzugt im Bereich von 40°C bis 80°C, besonders bevorzugt im Bereich von 55°C bis 60°C verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Coatingsubstanz auf eine solche Temperatur erwärmt, daß es eine Viskosität von 10 mPas bis 5000 mPas, insbesondere von 50 mPas bis 2000 mPas aufweist.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Coatingsubstanz in einem Lösungsmittel, bevorzugt Wasser, löst, das Primärgranulat besprüht und anschließend trocknet.

10

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das schmutzablösevermögende Polymer als Schmelze auf das Trägermaterial in einem verdichtenden Mischer aufgebracht wird, wobei die Mischungstemperatur bis zu 30°C über der Erweichungstemperatur des schmutzablösevermögenden Polymers liegt.

15

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungstemperatur im Bereich von 30° bis 70°C liegt.

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das schmutzablösevermögende Polymer als Schmelze auf das Trägermaterial in einem verdichtenden Mischer unter Außenkühlung aufgebracht wird.

25

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das schmutzablösevermögende Polymer als Schmelze auf die Wirbelschicht des Trägermaterials bei einer Temperatur aufgebracht wird, die höchstens so hoch ist wie die Erweichungstemperatur des schmutzablösevermögenden Polymers.

30

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man schmutzablösevermögendes Polymer mit einer Molmasse im Bereich von 600 bis 100 000 g/mol einsetzt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man ein schmutzablösevermögendes Polymer, erhältlich aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und/oder deren Methylestern, gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure, Anhydriden von gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren, ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren, Anhydriden von ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren, aliphatischen substituierten Dicarbonsäuren, insbesondere Nonylbernsteinsäure, Alkylenglykolen, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenglykolen, Polyethylenglykolen, Alkylpolyethylenglykolen, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylpolyethylenglykolen, 5 Polyethylenglykolbenzoësäureester, Polyethylenglykolsulfobenzoësäureester, Polyoxoethylenterephthalat-Polymer einsetzt.

10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man ein schmutzablösevermögendes Ethylenterephthalat- 15 Polyoxoethylenterephthalat-Polymer einsetzt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trägermaterialien, Cellulose und Cellulosederivate, Polyacrylate, Natriumsulfat, Polyvinylpyrrolidon, Zeolithe, insbesondere Zeolith A, Zeolith P und/oder Zeolith X, Bentonite, Alkalisulfate, Kieselsäure, insbesondere synthetische, röntgenamorphe Kieselsäuren, sowie Alkalisilikate und Alkalialumosilikate, die amorph oder kristallin vorliegen können, und Alkalicitrate und deren Mischungen, einsetzt.

20 25 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial Natrium-Carboxymethylcellulose eingesetzt wird.

30 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß ein Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid als Trägermaterial eingesetzt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß nichtionische Tenside; Polymere; Wachse; Silikone; C<sub>8</sub>-C<sub>31</sub>-Fettsäuren; C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Fettalkohole als Coatingssubstanzen eingesetzt werden.

5 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß Polyalkylenglykole als Coatingsubstanzen eingesetzt werden.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Coatingsubstanz Polyethylenglykol 10 000 verwendet wird.

10

21. Granulate bestehend im wesentlichen aus einem schmutzablösevermögenden Polymer, einem feinteiligen, saugfähigen Trägermaterial und einem Coatingmaterial erhältlich durch das Verfahren nach Anspruch 1.

15

22. Pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Granulate bestehend im wesentlichen aus einem schmutzablösevermögenden Polymer, einem feinteiligen, saugfähigen, hochschmelzenden Trägermaterial und einem filmbildenden Coatingmaterial.

20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Int. Application No  
PCT/EP 98/02256

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 C11D3/00 C11D3/37 C11D17/00 C11D17/06 C11D11/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 137 221 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 3 October 1984	1-20
X	see page 10, line 56 - line 61; example 2 see claims ---	21,22
A	US 4 571 303 A (CIALLELLA LORETTA K) 18 February 1986	1-20
X	see column 10, line 39 - line 49; example 2 see column 8, line 62 - line 67; example 1 see claims ---	21,22
A	WO 95 25158 A (HENKEL KGAA ;GREGER MANFRED (DE); JACOBS JOCHEN (DE); KUEHNE NORBE) 21 September 1995 cited in the application see claims ---	
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 September 1998

Date of mailing of the international search report

22/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/02256

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	DE 195 45 723 A (HENKEL KGAA) 12 June 1997 see claims; example 1 -----	1-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte	rnational Application No
	PCT/EP 98/02256

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 2137221	A 03-10-1984	AT 395164 B AT 103884 A AU 563631 B AU 2565084 A BE 899264 A BR 8401414 A CA 1224374 A CH 660198 A DE 3410810 A DK 163484 A FI 841243 A, B, FR 2543568 A HK 35990 A NL 8400996 A PH 26964 A PT 78333 B SE 459972 B SE 8401312 A		12-10-1992 15-02-1992 16-07-1987 04-10-1984 28-09-1984 06-11-1984 21-07-1987 31-03-1987 04-10-1984 30-09-1984 30-09-1984 05-10-1984 18-05-1990 16-10-1984 28-12-1992 02-06-1986 28-08-1989 30-09-1984
US 4571303	A 18-02-1986	AT 395171 B AT 13486 A AU 587006 B AU 5248186 A BE 904080 A BR 8600258 A CA 1248427 A CH 671030 A DE 3601481 A DK 35686 A, B, FI 860313 A, B, FR 2576316 A GB 2169917 A JP 7005908 B JP 61223099 A KR 9400437 B LU 86261 A NL 8600146 A PT 81884 B SE 461657 B SE 8600248 A		12-10-1992 15-02-1992 03-08-1989 31-07-1986 22-07-1986 07-10-1986 10-01-1989 31-07-1989 24-07-1986 24-07-1986 24-07-1986 25-07-1986 23-07-1986 25-01-1995 03-10-1986 21-01-1994 04-08-1986 18-08-1986 30-11-1987 12-03-1990 24-07-1986

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/02256

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9525158	A 21-09-1995	DE 4408360	A 21-09-1995	
		AT 166666	T 15-06-1998	
		DE 59502342	D 02-07-1998	
		EP 0750660	A 02-01-1997	
		ES 2117411	T 01-08-1998	
DE 19545723	A 12-06-1997	WO 9720904	A 12-06-1997	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02256

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D3/00 C11D3/37 C11D17/00 C11D17/06 C11D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 137 221 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 3. Oktober 1984	1-20
X	siehe Seite 10, Zeile 56 – Zeile 61; Beispiel 2 siehe Ansprüche	21,22
A	US 4 571 303 A (CIALLELLA LORETTA K) 18. Februar 1986	1-20
X	siehe Spalte 10, Zeile 39 – Zeile 49; Beispiel 2 siehe Spalte 8, Zeile 62 – Zeile 67; Beispiel 1 siehe Ansprüche	21,22
	---	
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11. September 1998

22/09/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Loiselet-Taisne, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/02256

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 25158 A (HENKEL KGAA ;GREGER MANFRED (DE); JACOBS JOCHEN (DE); KUEHNE NORBE) 21. September 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	
P,A	DE 195 45 723 A (HENKEL KGAA) 12. Juni 1997 siehe Ansprüche; Beispiel 1 -----	1-20

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02256

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2137221	A 03-10-1984	AT 395164 B AT 103884 A AU 563631 B AU 2565084 A BE 899264 A BR 8401414 A CA 1224374 A CH 660198 A DE 3410810 A DK 163484 A FI 841243 A, B, FR 2543568 A HK 35990 A NL 8400996 A PH 26964 A PT 78333 B SE 459972 B SE 8401312 A		12-10-1992 15-02-1992 16-07-1987 04-10-1984 28-09-1984 06-11-1984 21-07-1987 31-03-1987 04-10-1984 30-09-1984 05-10-1984 18-05-1990 16-10-1984 28-12-1992 02-06-1986 28-08-1989 30-09-1984
US 4571303	A 18-02-1986	AT 395171 B AT 13486 A AU 587006 B AU 5248186 A BE 904080 A BR 8600258 A CA 1248427 A CH 671030 A DE 3601481 A DK 35686 A, B, FI 860313 A, B, FR 2576316 A GB 2169917 A JP 7005908 B JP 61223099 A KR 9400437 B LU 86261 A NL 8600146 A PT 81884 B SE 461657 B SE 8600248 A		12-10-1992 15-02-1992 03-08-1989 31-07-1986 22-07-1986 07-10-1986 10-01-1989 31-07-1989 24-07-1986 24-07-1986 24-07-1986 25-07-1986 23-07-1986 25-01-1995 03-10-1986 21-01-1994 04-08-1986 18-08-1986 30-11-1987 12-03-1990 24-07-1986

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP 98/02256**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9525158 A	21-09-1995	DE	4408360 A	21-09-1995
		AT	166666 T	15-06-1998
		DE	59502342 D	02-07-1998
		EP	0750660 A	02-01-1997
		ES	2117411 T	01-08-1998
DE 19545723 A	12-06-1997	WO	9720904 A	12-06-1997

THIS PAGE BLANK (USPTO)